

doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2019.04.032

热钾碱溶液脱除沼气中 CO_2 反应机制与相际传质研究

张良佺 郑猫英 毛琰昊 盖希坤 杨瑞芹 单胜道

(浙江科技学院生物与化学工程学院, 杭州 310023)

摘要: 对 CO_2 气液吸收过程进行了化学平衡热力学研究, 计算了吸收反应体系的独立反应数, 提出了 4 独立反应理论。根据对独立反应平衡常数的计算, 认为 H_2CO_3 电离为 H^+ 和 HCO_3^- , 虽然其平衡常数仅为 6.0189×10^{-7} , 但由于溶液中 CO_3^{2-} 离子的大量存在, 使得 H^+ 浓度很低, 因此 H_2CO_3 电离度不可忽略。在此基础上, 提出了 CO_2 气液吸收过程串并联复杂反应机理, 认为 CO_2 吸收速率是由其分别与 H_2O 和 OH^- 两条平行反应路线共同决定的。分析了 CO_3^{2-} 离子的关键作用: 该离子与 H^+ 作用直接促进了 CO_2 吸收过程; 由于溶液中 H^+ 离子浓度很低, 导致 OH^- 离子浓度升高, 从而间接加快了 CO_2 与 OH^- 离子之间的反应速率。应用双驱动反应器, 采取 $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ 体系对气液相际传质过程进行了研究, 当气相搅拌转速达到 140 r/min 以上时, 气膜传质阻力可忽略不计; 通过线性回归分析, 关联了液相传质系数与液相搅拌转速之间的关系, 得到了回归关联式, 计算误差最大值为 11.312%, 认为关联式真实可靠。

关键词: 沼气; 热钾碱; 二氧化碳吸收; 独立反应; 双驱动反应器

中图分类号: S216.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2019)04-0283-07

Reaction Mechanism and Interphase Mass Transfer of CO_2 from Biogas by Hot Potassium Carbonate Solvent

ZHANG Liangquan ZHENG Maoying MAO Yanhao GAI Xikun YANG Ruiqin SHAN Shengdao
(School of Biological and Chemical Engineering, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, China)

Abstract: Through chemical equilibrium thermodynamics analysis of CO_2 gas-liquid absorption process, the number of independent reactions in the absorption reaction system was calculated and a four-independent reaction hypothesis was presented. According to the calculation of the independent reaction equilibrium constants, ionization of H_2CO_3 into H^+ and HCO_3^- was postulated. Although the equilibrium constant was 6.0189×10^{-7} , the concentration of H^+ ions was still very low due to the large presence of CO_3^{2-} ions in the solution, such that the ionization degree of H_2CO_3 can not be ignored. Moreover, it was proposed that the reaction mechanism of CO_2 gas-liquid absorption was a serial-parallel complex. The absorption rate of CO_2 was believed to be determined by its parallel reactions with H_2O and OH^- . Meanwhile, the critical roles of CO_3^{2-} ions were analyzed in great detail. Firstly, the interaction between H^+ and CO_3^{2-} directly promoted the absorption of CO_2 ; secondly, the concentration of OH^- ions in solution was increased as the decrease of concentration of H^+ ions. The latter indirectly accelerated the reaction rate between CO_2 and OH^- ions. A dual-drive reactor was used to study the gas-liquid mass transfer process in $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ system and the main conclusions were as following: when the gas phase stirring rate reached above 140 r/min, the mass transfer resistance of the gas film can be negligible; based on the linear regression analysis, the relationship between the liquid mass transfer coefficient and the speed of liquid phase stirring paddle was verified and the regression correlation was obtained. By calculating the residual, the maximum value was 11.312%, and the correlation was considered to be robust.

Key words: biogas; hot potassium carbonate; carbon dioxide absorption; independent reaction; dual drive reactor

收稿日期: 2018-09-29 修回日期: 2018-11-05

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(U1609214)、浙江省重点研发计划项目(2017C03010)和浙江省废弃生物质循环利用与生态处理技术重点实验室开放基金项目(2016REWB13)

作者简介: 张良佺(1965—),男,教授,主要从事化学反应器开发及放大效应研究,E-mail: zhlq816@163.com

0 引言

沼气是有机物在厌氧条件下经微生物发酵产生的一种可燃混合气体,主要成分为 CH_4 和 CO_2 ,其中 CO_2 体积分数在 15% ~ 35% 范围内。现有沼气主要用于民用炊事、生活照明、发电等,利用手段单一,效率较低。利用提纯分离技术去除 CO_2 ,可以提高单位体积气体的能量值,还可提高沼气品质,生成高热值的 CH_4 ,可作为天然气的替代物,并入燃气管网,或加压作为汽车燃料使用,现已成为国内外沼气行业开发应用的新方向^[1-9]。

沼气脱碳方法主要有变压吸附法、化学吸收法和物理吸收法。因为吸收速率快、吸收容量高等优点,化学吸收法是目前捕集 CO_2 的主要方法。其中的热钾碱(碳酸钾)法一般用于高压或高 CO_2 分压的分离过程,如尿素生产、天然气净化等高压分离领域。该方法系统压力高,热钾碱吸收 CO_2 速率加快,反应器体积减小;同时该吸收反应的产物是碳酸氢钾,当系统闪蒸压力降低时,碳酸氢钾发生逆反应,再生碳酸钾,并释放出 CO_2 ,因此溶质的再生非常容易,能耗较低。伴随着工程实践的深入以及技术的进步,尤其是其工艺流程中采用喷射器闪蒸或双塔变压再生节能技术,可以节能 25% ~ 40%,从而极大地降低了系统能耗和操作成本^[10-12]。

当前,对热钾碱吸收 CO_2 过程的热力学研究主要集中在以下几方面:一是基于基团贡献法优选吸收剂。如石会龙等^[13]基于 UNIFAC(基团贡献法),对用于脱除天然气中 CO_2 的复合溶剂进行组成设计,由于文中采取符号表示活化剂,因此无法了解其分子结构以及分子中各基团对 CO_2 吸收的贡献。二是对 CO_2 吸收过程吸收热的测定。如文献^[14-15]采用真实热流法测量高浓度碳酸钾溶液对 CO_2 的吸收热,分析反应温度、溶液浓度、 CO_2 负载和结晶效应等对吸收热的影响,为稠浆型工艺的设计和模拟提供了必要的热力学基础数据。三是对整个 CO_2 吸收工艺进行热力学模拟。如 CLARE 等^[16]通过模拟手段研究了稠浆型碳酸钾 CO_2 捕集工艺,从热力学角度对整个工艺能耗进行了模拟计算,认为其再生能耗可达 2.0 ~ 2.5 GJ/t,传统 MEA(乙醇胺法)吸收法的再生能耗为 4.0 GJ/t。

针对吸收过程反应机制,DANCKWERTS^[17]于 1970 年提出 3 独立反应机理,后来学者^[18-22]都普遍接受了这一观点,并在此基础上进行了反应动力学研究,获得相应的动力学方程。但对 3 独立反应机理的合理性尚未见文献报道。本文基于对整个吸收过程所进行的化学计量学研究,提出 4 独立反应

机理理论,并对各独立反应进行化学平衡计算,同时对双驱动反应器中的气液传质过程进行测定,并获得相应的传质系数关联方程。

1 实验方法

实验测定动力学工艺流程如图 1 所示。

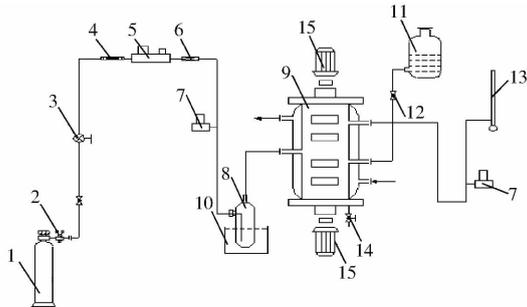


图 1 二氧化碳气体吸收测定工艺流程

Fig. 1 Process flow chart of carbon dioxide gas absorption measurement

1. 气体钢瓶 2. 减压阀 3. 调节阀 4. 过滤器 5. 质量流量计
6. 止逆阀 7. 压力变送器 8. 玻璃增湿器 9. 双驱动搅拌吸收器
10. 恒温水浴箱 11. 吸收剂瓶 12. 截止阀 13. 皂膜流量计
14. 吸收液取样阀 15. 交流电动机

气体(CO_2)由气体钢瓶通过减压阀输出,经过滤器过滤除去其中的水分,通过质量流量计控制气体流量,在质量流量计出口处安装一压力变送器检测管路气体压力,然后气体进入玻璃增湿器,玻璃增湿器安放在恒温水浴箱中维持一定的温度,经增湿后的气体进入吸收剂瓶(即双驱动反应器),吸收剂瓶中存放一定浓度的热钾碱溶液,在一定的温度和一定的搅拌速率下,气液两相接触,吸收过程发生,到达规定的反应时间后,吸收液经吸收液取样阀取出,并准确量取体积,吸收后的气体经皂膜流量计放空。

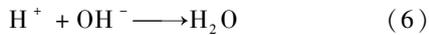
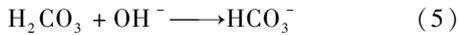
双驱动搅拌吸收器是一个气液接触界面已知的设备,材质由玻璃制成,内管直径为 70 mm,外套管直径为 90 mm,高 200 mm,内外套管之间通过恒温水保温,以保持反应器内反应温度一定,气相搅拌桨、液相搅拌桨的转速分别通过数显调速器调节。吸收器中液面的位置应控制在液相搅拌桨上桨的下缘 1 mm 左右,以保证桨叶转动时恰好刮在液面上,达到更新表面的目的。吸收液从吸收剂瓶一次准确加入。

2 结果与讨论

2.1 吸收液体体系的热力学探讨

对于沼气中 CO_2 吸收,吸收反应主要发生在液相中,在水溶液中一些组分发生电离,以离子形式存在,对于热钾碱吸收 CO_2 反应,溶液中存在的组分

包括: CO₂ (A₁)、H₂O (A₂)、CO₃²⁻ (A₃)、HCO₃⁻ (A₄)、H₂CO₃ (A₅)、OH⁻ (A₆)、H⁺ (A₇)、K⁺ 由于不参与反应, 故可略去, 在水溶液中, 这 7 个组分可能发生的反应为



这些反应不全是独立的, 一些反应可由另外一些反应经过加减运算而获得, 现应用矩阵判别法求独立反应数, 系数矩阵为

$$\begin{bmatrix} A_1 & A_2 & A_3 & A_4 & A_5 & A_6 & A_7 \\ -1 & -1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 1 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & -1 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & -1 & -1 \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & -1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 1 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & -1 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & -1 & -1 \end{bmatrix}$$

最后得

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

表 1 各组分生成热与生成自由焓 (101.325 kPa, 298.15 K)

Tab. 1 Heat of formation and formation free enthalpy of each component (101.325 kPa, 298.15 K) kJ/mol

| 参数 | CO ₂ | H ₂ O | CO ₃ ²⁻ | HCO ₃ ⁻ | H ₂ CO ₃ | OH ⁻ | H ⁺ |
|------------------------------------|-----------------|------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|-----------------|----------------|
| 生成热 ΔH _f ⁰ | -393.5 | -285.8 | -677.1 | -692.0 | -699.6 | -230.0 | 0 |
| 生成自由焓 ΔG _f ⁰ | -394.4 | -237.1 | -527.6 | -586.8 | -623.1 | -157.3 | 0 |

表 2 各独立反应热力学参数

Tab. 2 Thermodynamic parameters of each individual reaction

| 参数 | 反应式(1) | 反应式(2) | 反应式(3) | 反应式(4) |
|---|---------|---------------------------|----------------------------|----------------------------|
| ΔH _f ⁰ /(kJ·mol ⁻¹) | -20.3 | -68.5 | 7.6 | -12.8 |
| ΔG _f ⁰ /(kJ·mol ⁻¹) | -1.6 | -35.1 | 36.3 | -59.2 |
| K ₂₉₈ | 1.906 9 | 1.411 2 × 10 ⁶ | 4.366 8 × 10 ⁻⁷ | 2.354 9 × 10 ¹⁰ |
| K ₃₃₃ | 0.809 3 | 7.826 9 × 10 ⁴ | 6.018 9 × 10 ⁻⁷ | 1.371 8 × 10 ¹⁰ |

由此可知, 独立反应数为 4, 取反应式 (1) ~ (4) 为独立反应。

为计算以上各独立反应的平衡常数 K, 现列出各组分生成热及生成自由焓如表 1 所示^[23]。

反应热及反应自由焓计算式为

$$\Delta H^{\theta} = \sum_{i=1}^{N_1} \alpha_i (\Delta H_i^{\theta})_f - \sum_{j=1}^{N_2} \beta_j (\Delta H_j^{\theta})_f \quad (7)$$

$$\Delta G^{\theta} = \sum_{i=1}^{N_1} \alpha_i (\Delta G_i^{\theta})_f - \sum_{j=1}^{N_2} \beta_j (\Delta G_j^{\theta})_f \quad (8)$$

式中 α_i——生成物中 i 组分的物质的量

β_j——反应物中 j 组分的物质的量

(ΔH_i⁰)_f、(ΔG_i⁰)_f——i 组分在温度 T 时的标准生成热和标准生成自由焓

(ΔH_j⁰)_f、(ΔG_j⁰)_f——j 组分在温度 T 时的标准生成热和标准生成自由焓

298.15 K 时平衡常数 K 计算公式为

$$-RT \ln K = \Delta G^{\theta} \quad (9)$$

现取反应温度为 60℃, 计算该温度下的反应平衡常数, 根据 Van't Hoff 等压方程

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^{\theta}}{RT^2} \quad (10)$$

取 ΔH⁰ 不随温度变化, 则式 (10) 积分得

$$\ln \frac{K}{K_{298}} = -\frac{\Delta H^{\theta}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (11)$$

式中 T₁ = 298.15 K。各独立反应热力学数据如表 2 所示, 表中 K₂₉₈、K₃₃₃ 分别表示温度为 298、333 K 时的反应平衡常数。

根据 K 值可以对各独立反应的化学平衡性质进行分析, 对于 CO₂ 吸收反应而言, 反应 (3) 由于其平衡常数 K₃ 很小, 意味着 H₂CO₃ 分子的平衡电离度也很小, 增大其值的方法是降低产物 H⁺ 离子的

p ——大气压, Pa
 V ——CO₂ 吸收体积, m³
 S ——反应器截面积, m²
 p_{CO_2} ——CO₂ 分压, Pa
 n_{CO_2} ——CO₂ 物质的量

由吸收速率计算数据可知, 在 40 ~ 120 r/min 之间吸收速率变化较快, 大于 120 r/min 之后, 吸收速率变化趋向稳定, 表明气膜传质阻力完全消除, 整个

吸收过程阻力主要集中于液膜。由此可得, 为消除气膜阻力, 气相转速应大于临界值 120 r/min, 为安全考虑, 后续实验中实际气相转速取 140 r/min。

2.3.2 吸收速率与液相搅拌速度之间关系

应用 CO₂ - H₂O 体系, 温度保持在 20℃, 气相转速一定, 改变液相转速进行实验, 吸收一定体积 CO₂ 时记录吸收时间, 实验数据如表 4 所示。

其他操作参数: 气相流量 80 mL/min; 气相搅拌

表 4 一定吸收体积时液相搅拌转速 n_L 与吸收时间 t 之间的关系

Tab. 4 Relationship between liquid phase stirring speed n_L and absorption time t at a certain absorption volume

| 参数 | 液相搅拌转速 $n_L / (\text{r} \cdot \text{min}^{-1})$ | | | | | | | | | |
|--------------------|---|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 20 | 40 | 60 | 80 | 100 | 120 | 140 | 160 | 180 | 200 |
| 吸收体积 V/mL | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| 吸收时间 t/s | 172.9 | 133.04 | 103.7 | 86.16 | 74.59 | 66.81 | 54.07 | 50.29 | 45.49 | 40.82 |

转速 140 r/min。

由吸收速率 N_{CO_2} 与液相搅拌转速 n_L 之间的关系可知, 随液相搅拌转速 n_L 的增大, 吸收速率 N_{CO_2} 也随之增大, 甚至在转速为 120 r/min 后, N_{CO_2} 有较快上升趋势, 其原因是随着搅拌转速的增大, 液相湍流程度增大, 液膜变薄, 传质阻力减小, 所以吸收速率增加。

为获得液相传质系数 k_L 的关联式, 关键是要要求出 k_L 与液相搅拌转速 n_L 之间的关系, 根据

$$k_L = \frac{RTN_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}_2} - p_{\text{CO}_2}^*} = \frac{RTN_{\text{CO}_2}}{p - p_w - p_{\text{CO}_2}^*}$$

其中

$$p_{\text{CO}_2}^* = Ex_{\text{CO}_2}$$

$$x_{\text{CO}_2} = \frac{n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{CO}_2} + n_w} \approx \frac{n_{\text{CO}_2}}{n_w} = \frac{n_{\text{CO}_2} M_w}{\rho_w V_L}$$

得

$$p_{\text{CO}_2}^* = E \frac{p_{\text{CO}_2} V}{RT} \frac{M_w}{\rho_w V_L} \quad (15)$$

式中 $p_{\text{CO}_2}^*$ ——CO₂ 的平衡分压

E ——亨利系数

x_{CO_2} ——CO₂ 在水的摩尔分率

n_w ——吸收液中水的物质的量

M_w ——水的摩尔质量 ρ_w ——水的密度

V_L ——双驱动反应器中吸收 CO₂ 水的体积

液相传质系数 k_L 与液相搅拌转速 n_L 之间的关系见表 5。

表 5 液相传质系数 k_L 与液相搅拌转速 n_L 之间的关系

Tab. 5 Relationship between liquid mass transfer coefficient k_L and liquid speed n_L

| 液相搅拌转速 $n_L / (\text{r} \cdot \text{min}^{-1})$ | 20 | 40 | 60 | 80 | 100 | 120 | 140 | 160 | 180 | 200 |
|---|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 传质系数 $k_L / (\mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$ | 7.56 | 9.95 | 12.76 | 15.35 | 17.73 | 19.80 | 24.54 | 26.31 | 29.08 | 32.42 |

2.3.3 液相传质系数的回归

由因次分析法可得液相传质系数 k_L 与搅拌转速 n_L 之间的关系

$$\frac{k_L L}{D_L} = A \left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_L} \right)^{0.5} \left(\frac{L^2 n_L \rho_L}{\mu_L} \right)^m \quad (16)$$

式中 L ——搅拌桨叶的长度

D_L ——CO₂ 分子在水中扩散系数

μ_L ——液体溶剂黏度

ρ_L ——液体溶剂密度

A, m ——待求的常数

在实验获得不同 n_L 时的 k_L 值后, 为求解 A, m , 将式(16)进行线性化处理, 即

$$\ln \frac{k_L L}{D_L} = \ln A + 0.5 \ln \frac{\mu_L}{\rho_L D_L} + m \ln \frac{L^2 n_L \rho_L}{\mu_L}$$

设: $y = \ln \frac{k_L L}{D_L}$, $a = \ln \left(A \left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_L} \right)^{0.5} \right)$, $x = \ln \frac{L^2 n_L \rho_L}{\mu_L}$, 则上式为: $y = a + mx$, 构造残差函数:

$$f(a, m) = \sum (y_i - a - mx_i)^2, \text{ 根据 } \frac{\partial f}{\partial a} = \frac{\partial f}{\partial m} = 0, \text{ 可}$$

推导出方程组

$$\begin{cases} Na + m \sum x_i = \sum y_i \\ a \sum x_i + m \sum x_i^2 = \sum x_i y_i \end{cases} \quad (17)$$

式中 N ——实验次数

求解方程组(17), 即可解得参数 A, m 。

在计算 k_L 时, 涉及到 CO₂ 在水中的扩散系数 D_L , 其值计算有多种方法, 本文采取 Wilke - Chang 公式进行估算, 即

$$D_L = 7.4 \times 10^{-15} \frac{(\varphi M_B)^{1/2} T}{\mu_L V_A^{0.6}} \quad (18)$$

$$\text{其中 } V_A = 0.285 V_C^{1.048} \quad (19)$$

式中 M_B ——溶剂的摩尔质量, kg/kmol

φ ——溶剂的缔合参数, 取 2.6

V_A ——溶质在正常沸点下摩尔体积, cm^3/mol

V_C ——气体的临界摩尔体积, 取 $93.9 \text{ cm}^3/\text{mol}$

根据 k_L 与 n_L 之间关系, 结合方程组(17), 实验次数 $N = 10$, 计算结果如表 6 所示。

表 6 不同液相搅拌转速 n_L 下 k_L 回归计算数据

Tab. 6 Data of k_L regression calculation at different liquid stirring speeds n_L

| 中间参数 | 液相搅拌转速 $n_L / (\text{r} \cdot \text{min}^{-1})$ | | | | | | | | | |
|-----------|---|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | 20 | 40 | 60 | 80 | 100 | 120 | 140 | 160 | 180 | 200 |
| x_i | 7.214 0 | 7.907 0 | 8.313 0 | 8.600 1 | 8.824 0 | 9.006 0 | 9.160 1 | 9.294 0 | 9.411 0 | 9.517 1 |
| y_i | 5.623 0 | 5.885 1 | 6.134 3 | 6.319 5 | 6.463 6 | 6.573 8 | 6.785 4 | 6.858 0 | 6.958 3 | 7.066 6 |
| $x_i y_i$ | 40.565 0 | 46.536 0 | 50.993 0 | 54.351 0 | 57.032 0 | 59.203 0 | 62.155 0 | 63.736 0 | 65.487 0 | 67.251 1 |
| x_i^2 | 52.041 8 | 62.520 6 | 69.106 0 | 73.968 6 | 77.855 9 | 81.108 0 | 83.907 4 | 86.378 4 | 88.566 9 | 90.575 2 |

表 6 中, $\sum x_i = 87.246 3$, $\sum y_i = 64.667 5$,

$\sum x_i^2 = 766.025 8$, $\sum x_i y_i = 567.309 1$ 。

将数据代入式(17), 得

$$\begin{cases} 10a + 87.246 3m = 64.667 5 \\ 87.246 3a + 766.025 8m = 567.309 1 \end{cases} \quad (20)$$

解得: $a = 0.993 2$, $m = 0.631 1$ 。

计算结果: $m = 0.631 1$, $A = 0.113 3$, 最后 k_L 的回归方程为

$$\frac{k_L L}{D_L} = 0.113 3 \left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_L} \right)^{0.5} \left(\frac{L^2 n_L \rho_L}{\mu_L} \right)^{0.631 1} \quad (21)$$

表 7 不同液相搅拌转速下的传质系数、误差及液膜厚度

Tab. 7 Calculation values of mass transfer coefficient $k_{L, \text{cal}}$, error E_r and thickness of liquid film δ_L at different liquid phase stirring speeds n_L

| 参数 | 液相搅拌转速 $n_L / (\text{r} \cdot \text{min}^{-1})$ | | | | | | | | | |
|--|---|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| | 20 | 40 | 60 | 80 | 100 | 120 | 140 | 160 | 180 | 200 |
| $k_{L, \text{cal}} / (\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$ | $7.086 0 \times 10^{-6}$ | $1.097 5 \times 10^{-5}$ | $1.417 5 \times 10^{-5}$ | $1.699 7 \times 10^{-5}$ | $1.956 7 \times 10^{-5}$ | $2.195 3 \times 10^{-5}$ | $2.419 7 \times 10^{-5}$ | $2.632 4 \times 10^{-5}$ | $2.835 5 \times 10^{-5}$ | $3.030 5 \times 10^{-5}$ |
| δ_L / m | 2.498×10^{-4} | 1.613×10^{-4} | 1.249×10^{-4} | 1.041×10^{-4} | 9.050×10^{-5} | 8.060×10^{-5} | 7.320×10^{-5} | 6.730×10^{-5} | 6.240×10^{-5} | 5.840×10^{-5} |
| 误差/% | 7.998 | -9.366 | -9.978 | -9.647 | -9.352 | -9.788 | 11.312 | -3.635 | 2.588 | 6.967 |

3 结论

(1) 对碳酸钾吸收 CO_2 反应的热力学性质进行了研究, 进行了独立反应数的计算, 提出了 4 独立反应理论。

(2) 根据热力学计算结果, 提出了 CO_2 吸收反应机理。热钾碱吸收 CO_2 反应为复杂的串并联过

程, 该反应机理可以清晰地解释 CO_2 吸收过程, 以及 CO_3^{2-} 离子的作用。

(3) 基于双膜理论, 在双驱动反应器中对吸收传质过程进行了研究, 当气相转速达到 140 r/min 以上时, 气膜扩散阻力可忽略不计; 同时研究了液相传质系数与搅拌转速之间的关系, 回归获得了相应的方程, 通过计算误差, 认为该方程真实可靠。

参 考 文 献

- [1] 姜宁, 李春福, 王远江, 等. 天然气脱二氧化碳工艺方法综述[J]. 化学工程与装备, 2011(7):147-150.
JIANG Ning, LI Chunfu, WANG Yuanjiang, et al. Overview of removal process of carbon dioxide from natural gas[J]. Chemical Engineering and Equipment, 2011(7):147-150. (in Chinese)

- [2] 潘良,徐晓秋,高德玉,等. 沼气脱碳提纯技术研究进展[J]. 黑龙江科学,2015(12):18-20.
PAN Liang, XU Xiaoqiu, GAO Deyu, et al. Progress in the decarbonization purification technology of biogas [J]. Heilongjiang Science, 2015(12):18-20. (in Chinese)
- [3] 丁键,任佳佳,李峥,等. 二段式吸收塔强化水洗技术提纯沼气过程[J]. 化工学报,2016,67(10):4203-4210.
DING Jian, REN Jiajia, LI Zheng, et al. Process of two-stage absorption column to strengthen water scrubbing technology to purify biogas [J]. CIESC Journal, 2016, 67(10):4203-4210. (in Chinese)
- [4] 杨洁,严晋跃,于新海. 基于醇胺+[bmim][BF₄]+H₂O溶液的CO₂捕捉工艺[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2013,39(6):641-647.
YANG Jie, YAN Jinyue, YU Xinhai, et al. CO₂ capture in a lab-scale-plant with absorbents of alkylolamine + [bmim][BF₄] + H₂O [J]. Journal of East China University of Science and Technology(Natural Science Edition), 2013, 39(6):641-647. (in Chinese)
- [5] NAJAFI M J, MOHEBBI V. Solubility measurement of carbon dioxide in water in the presence of gas hydrate[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2014, 21: 738-745.
- [6] KOLACZKOWSKI S T, AWDRY S, LE C D, et al. Removal of CO₂ from a submersible atmosphere by scrubbing with water—experiments in a single column[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2015, 100: 157-169.
- [7] 张京亮,赵杉林,赵荣祥,等. 现代二氧化碳吸收工艺研究[J]. 当代化工,2011,40(1):88-91.
ZHANG Jingliang, ZHAO Shanlin, ZHAO Rongxiang, et al. Research on modern CO₂ absorption process [J]. Contemporary Chemical Industry, 2011, 40(1):88-91. (in Chinese)
- [8] MUMFORD K A, SMITH K H, ANDERSON C J, et al. Post-combustion capture of CO₂: results from the solvent absorption capture plant at hazewood power station using potassium carbonate solvent[J]. Energy & Fuels, 2012, 26(1):138-146.
- [9] 盖希坤,张良佺. 禽畜废水厌氧反应动力学研究[J/OL]. 农业机械学报,2017,48(1):245-251.
GAI Xikun, ZHANG Liangquan. Kinetic study on anaerobic reaction of livestock wastewater[J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2017, 48(1):245-251. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?file_no=20170132&flag=1. DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2017.01.032. (in Chinese)
- [10] 闫平科,王来贵. 二氧化碳的捕集及资源化研究进展[J]. 中国非金属矿工业导刊,2011(6):4-6.
YAN Pingke, WANG Laigui. Overview of progress in capture and resource of carbon dioxide [J]. China Non-Metallic Mining Industry Herald, 2011(6):4-6. (in Chinese)
- [11] 周灵杰. 高效二氧化碳复合吸收剂的应用研究[J]. 广州化工,2014,42(4):80-82.
ZHOU Lingjie. The applied research of highly active synergized absorbent for CO₂ [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2014, 42(4):80-82. (in Chinese)
- [12] SVENSSON H, HULTEBERG C, KARLSSON H, et al. Heat of absorption of CO₂ in aqueous solutions of N-methyl diethanolamine and piperazine[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2013(17):89-98.
- [13] 石会龙,李春虎,张祥坤,等. 基于基团贡献法的CO₂复合吸收溶剂实验研究[J]. 化工进展,2016, 35(3):787-791.
SHI Huilong, LI Chunhu, ZHANG Xiangkun, et al. Experimental research of CO₂ absorption by composite solution based on group contribution method [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2016, 35(3):787-791. (in Chinese)
- [14] 徐志明,王颖聪,郜时旺,等. 碳酸钾溶液捕集CO₂的吸收热研究[J]. 中国电机工程学报,2015,35(9):2254-2260.
XU Zhiming, WANG Yingcong, GAO Shiwang, et al. Heat of CO₂ absorption in aqueous potassium carbonate solutions [J]. Proceedings of the CSEE, 2015, 35(9):2254-2260. (in Chinese)
- [15] OLOF P. Thermochemical investigation of carbon dioxide absorption using reaction calorimetry[D]. Lund:Lund University,2008.
- [16] CLARE A, TRENT H, MINH H, et al. Developments in the CO₂ CRC UNO MK3 process; a multi-component solvent process for large scale CO₂ capture[J]. Energy Procedia, 2013, 37(1):225-232.
- [17] DANCKWERTS P V. Gas liquid re-actions[M]. London:Mc Graw Hill Book Co., 1970:339.
- [18] BAUER F, PERSSON T, HULTEBERG C, et al. Biogas upgrading-technology overview, comparison and perspectives for the future[J]. Biofuels Bioproducts and Biorefining, 2013, 7(5):499-511.
- [19] 庄永定,张成芳. 加压下热钾碱溶液吸收二氧化碳的研究[J]. 华东化工学院学报, 1983(3):327-336.
ZHUANG Yongding, ZHANG Chengfang. A study on the absorption of CO₂ by hot potash solution at elevated pressure [J]. Journal of East China Institute of Chemical Technology, 1983(3):327-336. (in Chinese)
- [20] 张仁伟,涂晋林,施亚钧. 氨基乙酸活化热钾碱吸收二氧化碳动力学研究[J]. 化肥工业,1988(1):5-10.
ZHANG Renwei, TU Jinlin, SHI Yajun. Kinetics of absorption of carbon dioxide in hot potassium solution activated by glycolic acid [J]. Chemical Fertilizer Industry, 1988(1):5-10. (in Chinese)
- [21] 申淑锋,冯晓霞,赵瑞红. 活化碳酸钾溶液吸收CO₂的动力学研究[J]. 高校化学工程学报,2013, 27(5):903-909.
SHEN Shufeng, FENG Xiaoxia, ZHAO Ruihong. Kinetics of CO₂ absorption by promoted aqueous potassium carbonate solution [J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2013, 27(5):903-909. (in Chinese)
- [22] 张良佺,盖希坤,杨瑞芹,等. 双驱动反应器中热钾碱吸收二氧化碳的动力学研究[J]. 环境科学学报,2017,37(7):2490-2497.
ZHANG Liangquan, GAI Xikun, YANG Ruiqin, et al. Kinetic study of purification of carbon dioxide in biogas using hot potassium carbonate solution process in reactor of double driving [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2017, 37(7):2490-2497. (in Chinese)
- [23] 北京师范大学. 无机化学[M]. 2版. 北京:高等教学出版社,1986.